

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский государственный университет им. А.М. Горького»

ИОНЦ «Нанотехнологии и перспективные материалы»

Физический факультет

Кафедра физики конденсированного состояния

УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ДИСЦИПЛИНЫ

Рентгеновские методы исследования наноструктур ч. II

Руководство к лабораторным и практическим занятиям

Руководитель ИОНЦ
Черепанов В.А. _____
«__» _____ 2008 г.

Екатеринбург
2008

Рентгеновские методы исследования наноструктур

Введение.

Наука о малоразмерных объектах (nanoscience) – это совокупность знаний о свойствах веществ и явлений в нанометровом масштабе (структурные элементы нанообъектов имеют размеры порядка 0.1 – 100 нм). Среди наноматериалов выделяют следующие основные разновидности (хотя разделение довольно условно):

- Консолидированные наноматериалы – компакты, пленки и покрытия из металлов, сплавов и соединений, получаемые методами порошковой технологии, интенсивной пластической деформации, контролируемой кристаллизации из аморфного состояния. Кристаллиты этих материалов находятся не в изолированном состоянии (не в виде отдельных образований), прочность межзеренных прослоек достаточно велика.
- Нанополупроводники;
- Нанополимеры;
- Нанобиоматериалы;
- Фуллерены – например аллотропная форма углерода (кластеры C_{60} и C_{70}).
- тубулярные наноструктуры – например углеродные нанотрубки.
- Катализаторы;
- Нанопористые материалы – характеризуются размером пор менее 100 нм.
- супрамолекулярные структуры – наноструктуры, получаемые нековалентным синтезом с образованием слабых связей между молекулами.

Интерес к исследованию нанокристаллических (наноструктурных, нанофазных) материалов вызван возможностью реализовать их высокие физико-механические и физико-химические свойства и, следовательно,

возможностью получения принципиально новых устройств и материалов с характеристиками, принципиально отличными от существующих ныне. В [1] отмечены некоторые приоритетные направления развития нанотехнологии.

- Молекулярный дизайн материалов и веществ с заданными свойствами, значительно превосходящими свойства их современных аналогов.

- Нанопроцессоры с низким уровнем энергопотребления и более высокой производительностью.

- Малогабаритные запоминающие устройства с большим объемом памяти.

- Новые лекарственные препараты и методы их введения в организм (проблемы сверхмалых доз и их адресной доставки).

- Новые методы мониторинга окружающей среды и организма человека с использованием наносенсоров.

В целом, наука о наноструктурных материалах, их электронных, магнитных, механических и других структурночувствительных свойствах развивается по следующим направлениям [2]:

1. Получение и исследование атомной и магнитной структуры и электронных свойств наноструктурных полупроводников и нелинейных сверхрешеток. Работы в этом направлении развивают физические представления о квантовой наноэлектронике и создают экспериментальную основу для изготовления приборов на полупроводниках нового поколения. Подобное относится и к мультианалогичным нелинейным сверхрешеткам, в которых обнаружено сверхгигантское магнитосопротивление – эффект, который открывает новые подходы к использованию магниторезистивных свойств сверхрешеток в приборостроении.

2. Получение, структура и свойства нанокристаллических металлов и сплавов.

3. Получение, структура и свойства нанокристаллических керамик, оксидов, боридов, нитридов, карбидов с высокой удельной плотностью

нанокристаллических компактов из наноразмерных порошков этих материалов.

4. Получение, структура и свойства наноструктурного биологического материала и нанокристаллического углерода – фуллеренов и фуллиринов (нанотрубки), а также нанокристаллических квазикристаллов. Данные исследования установили строение вируса в активном и пассивном состояниях и показали способы влияния на его активизацию и функциональное состояние.

Свойства наноматериалов определяются их структурой, для которой характерно обилие поверхностей раздела (межзеренных границ и тройных стыков – линий встречи трех зерен). Изучение структуры является одной из важнейших задач наноструктурного материаловедения. Основной элемент структуры – зерно или кристаллит. По сути – это области когерентного рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов. Поэтому дифракционные методы исследования наноматериалов позволяют получить информацию о размере кристаллитов, о распределении зерен по размерам, о толщине и количестве слоев в многослойных нанообъектах.

Список литературы.

1. Андриевский Н.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. – М.: Издательский центр «Академия», 2005, 192 с.
2. Структура и свойства нанокристаллических материалов. Сб. научн. трудов. Екатеринбург, УрО РАН, 1999.

1. Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей (МУР).

Цель работы: Овладение студентами методом малоуглового рассеяния для определения размеров нанообъектов различной природы.

1.1. Краткая теория.

Метод разработан Гинье в 1939 году. Явление МУР рентгеновских лучей аналогично рассеянию света на диспергированных непрозрачных частицах [1]. Пример этого: диффузная корона вокруг луны, когда свет рассеивается на частичках тумана. Такой же эффект возникает при прохождении пучка рентгеновских лучей сквозь образец с флуктуацией плотности или флуктуацией распределения электронов. Из-за короткой длины волны рентгеновских лучей размер рассеивающего объема примерно $2 - 200$ нм, а углы рассеивания $\theta < 1^\circ$. МУР можно интерпретировать с помощью построения Эвальда: с уменьшением размера кристаллита каждый узел обратной решетки (в том числе и нулевой) расширяется. Тогда при пересечении нулевого узла сферой Эвальда вблизи первичного пучка возникают рассеянные лучи, угол отклонения которых определяется размерами нулевого узла, а значит и размерами частиц.

Следует отметить, что форма и размеры всех узлов обратной решетки одинаковы, и не зависят от положения узла в обратном пространстве. Ширина дифракционного максимума определяется размерами узла обратной решетки лишь вдоль вектора обратной решетки \vec{H} и не зависит от размытия узла в других направлениях. При одинаковом размытии всех узлов обратной решетки вдоль вектора \vec{H} переход от обратного пространства к пространству углов рассеяния 2θ приводит к возрастанию размытия рефлекса с ростом угла по закону $1/\cos\theta$.

Анализ распределения интенсивности рентгеновского излучения вблизи нулевого узла обратной решетки, то есть рассеянного под малыми углами (вблизи первичного пучка, $\theta < 1^\circ$) позволяет получить сведения о форме и размерах рассеивающих кристаллитов. Этот метод получил название малоуглового рассеяния (МУР).

С уменьшением размеров кристаллитов наряду со всеми узлами обратной решетки расширяется и нулевой узел (с $\vec{H}=0$). Однако нулевой узел имеет некоторые преимущества по сравнению с остальными узлами. Во-первых, нулевой узел не размывается за счет микронапряжений (т.е. при наличии в образце деформированных областей), так как при $\theta=0$ $\operatorname{tg}\theta=0$. Во-вторых, в нулевом узле обратной решетки интерференционный максимум наблюдается всегда, независимо от внутренней структуры кристалла, так как разность хода волн, рассеянных атомами, даже беспорядочно расположенных внутри объекта, при $\vec{H} \rightarrow 0$ равна нулю. Это означает, что нулевой интерференционный максимум наблюдается и для аморфных объектов. Размеры этого максимума определяются размерами объекта. Например, объект в виде цилиндра с равномерно распределенной электронной плотностью ρ дает в обратном пространстве интерференционную функцию в виде диска, толщина которого определяется высотой цилиндра, а размеры в плоскости диска – толщиной. Этот диск будет соответствовать узлу обратной решетки с $h=0$, а другие плоскости с $h=1$, $h=2$ и т.д. исчезнут, если нет периодического изменения электронной плотности внутри кристалла.

Исследование нулевого узла связано с определенными экспериментальными трудностями. Первичный пучок при обычных условиях получения экспериментальной дифрактограммы имеет расходимость большую, чем расходимость, определяемую дифракционным расширением нулевого узла и интерференционный максимум «тонет» в первичном пучке. Поэтому при исследовании малоуглового рассеяния необходима дополнительная монохроматизация и хорошее колиммирование первичного пучка. Кроме того, из-за малой интенсивности МУР возникают трудности с регистрацией рассеянных лучей.

Рассмотрим подробнее рассеяние рентгеновских лучей под малыми углами системой сферических частиц одинаково малых размеров (монодисперсная система). На малых расстояниях (при рассеянии под малыми углами) не сказывается неоднородность распределения электронной

плотности $\rho(\vec{r})$ внутри частицы и можно считать электронную плотность постоянной $\rho(\vec{r}) = \rho$. Амплитуда волны, рассеянной отдельной частицей в любом направлении, отнесенная к амплитуде рассеяния одним электроном (по Томсону):

$$A(\vec{S}) = \int_0^R U(\vec{r}) \frac{\sin Sr}{Sr} dr, \quad (1)$$

где $S = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$, $U(\vec{r})$ – радиальная функция распределения электронной плотности в частице, R – радиус частицы. Так как $\theta \rightarrow 0$ и радиус R мал то $Sr \rightarrow 0$ и функцию $\sin Sr$ можно разложить в ряд.

$$A(\vec{S}) = \int_0^R U(\vec{r}) \cdot \left(1 - \frac{(Sr)^2}{2!}\right) dr = \left(1 - \frac{S^2 R_0^2}{6}\right) \cdot \int_0^R U(\vec{r}) dr, \quad (2)$$

где R_0 – электронный радиус инерции (эквивалентен радиусу (моменту) инерции в механике), который определяется как $R_0^2 = \frac{\int_0^R U(\vec{r}) r^2 dr}{\int_0^R U(\vec{r}) dr}$ и так как ρ - Const и $U(\vec{r}) = 4\pi r^2 \rho(\vec{r})$, то $R_0^2 = \frac{\int_0^R r^4 dr}{\int_0^R r^2 dr}$. В частности для сферической частицы $R_0 = R\sqrt{3/5}$. Точнее было бы назвать R_0 электронным радиусом инерции сферической частицы относительно ее центра тяжести (для частиц произвольной формы вводят R_0 вокруг некоторого направления).

Учтем, что

$$\int_0^R U(\vec{r}) dr = n \quad (3)$$

число электронов в частице (вернее разность между числом электронов в частице и в окружающем объеме, так как амплитуда рассеяния A пропорциональна $(\rho_{\text{частицы}} - \rho_{\text{окружения)})$.

Тогда

$$A = n(1 - S^2 R_0^2 / 6) \approx n \exp(-S^2 R_0^2 / 6). \quad (4)$$

Это так называемое приближение Гинье. В случае разряженной монодисперсной системы, когда можно пренебречь интерференцией лучей, рассеянных разными частицами, интенсивность рассеяния системой, состоящей из N-штук частиц равна:

$$I = I_e N A^2 = I_e N n^2 e^{-\frac{S^2 R_0^2}{3}} = I_e N n^2 e^{-\frac{4\pi^2 R_0^2 \varepsilon^2}{3\lambda^2}}, \quad (5)$$

где $\varepsilon = 2\theta$, так как при $\theta \rightarrow 0$ $S \approx 4\pi\theta\lambda$, $I_e = I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1}{r^2}$ - интенсивность по Томсону, I_0 - интенсивность первичного пучка.

Методика эксперимента.

Съемка дифрактограмм производится на дифрактометре ДРОН-4 (ДРОН-6) в дискретном режиме с использованием малоугловой приставки ГМУ (гониометрическое малоугловое устройство), позволяющее монохроматизировать первичный пучок (фокусировка рентгеновского гониометра по схеме Брэгга-Брентано с кристаллом монохроматором на первичном пучке). Режим работы и материал анода рентгеновской трубки определяется составом исследуемого образца. Время набора импульсов и шаг перемещения детектора - эмпирическим путем и зависит от отражающей способности образца.

Обработка результатов эксперимента

Для расчета размера частиц анализируют экспериментальную угловую зависимость распределения интенсивности рассеянных рентгеновских лучей в малых углах

$$\ln \frac{I}{I_0} = \ln N n^2 I_e - \frac{4\pi^2}{3\lambda^2} R_0^2 \varepsilon^2. \quad (6)$$

Отрезок, отсекаемый по оси ординат графика зависимости $\ln I / I_0 = f(\varepsilon^2)$, позволяет определить число частиц в системе – N , угловой

коэффициент наклона – электронный радиус инерции R_0 , и, соответственно, средний размер кристаллитов.

1.4. Контрольные вопросы

1. Интерпретация метода МУР при помощи построения Эвальда.
2. С чем связано преимущество исследования нулевого узла обратной решетки?
3. Объяснить необходимость монохроматизации первичного пучка.
4. Приближение Гинье.

Список литературы.

1. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М., 1978, с.123-160.
2. Русаков А.А. Рентгенография металлов. М., 1977, с. 284-344.

2. Определение толщины и количества слоев в многослойных наноматериалах (сверхрешетках).

Цель работы: Овладение студентами методом малоуглового рассеяния для определения размеров нанобъектов различной природы.

Краткая теория.

Успехи современной сверхвысоковакуумной технологии в последнее время позволили получать принципиально новые объекты – тонкие многослойные кристаллические пленки с толщинами слоев порядка нескольких нанометров. В таких слоистых микроструктурах наблюдаются уникальные физические свойства, которые в массивных материалах наблюдаются слабо или вообще отсутствуют. Так, в многослойных металлических магнитных пленках на основе переходных металлов Fe/Cr наблюдается аномально большая величина магнитосопротивления (эффект гигантского магнитосопротивления). Обнаруженный в этой системе

магниторезистивный эффект в несколько раз больше чем у пермаллоя – материала, широко используемого в технике в качестве магниторезистивных датчиков.

Появление нового класса веществ, таких как тонкие пленки и сверхрешетки с толщиной слоев в десятые доли нанометра, вызвало необходимость разработки новых методов их контроля и аттестации. Одним из таких методов является малоугловая рентгеновская дифрактометрия, позволяющая изучать структуры тончайших слоев вплоть до отдельных монослоев.

Многослойные структуры могут быть сформированы как из атомно-неупорядоченных слоев, так и из слоев, имеющих упорядоченную структуру. В последнем случае возможно получение сверхрешеток – многослойных структур, имеющих искусственную периодичность по структурным и физическим свойствам в одном из направлений. Для получения сверхрешеток необходимо, чтобы составляющие ее компоненты обладали схожим кристаллическим строением и близкими параметрами решетки. Следовательно, сверхрешетка, как и обычное кристаллическое твердое тело, должна обладать трансляционной симметрией.

Методика эксперимента.

Съемка дифрактограмм производится на дифрактометре ДРОН-4 (ДРОН-6) в дискретном режиме с использованием малоугловой приставки ГМУ (гониометрическое малоугловое устройство), позволяющее монохроматизировать первичный пучок (фокусировка рентгеновского гониометра по схеме Брэгга-Брентано с кристаллом монохроматором на первичном пучке). Режим работы и материал анода рентгеновской трубки определяется составом исследуемого образца. Время набора импульсов и шаг перемещения детектора - эмпирическим путем и зависит от отражающей способности образца.

Малоугловая дифракция проводится в углах $2\theta = 1 - 12^\circ$, т.е. в области спада основного максимума (центрального пучка). Если в этой области находится брэгговский пик от сверхрешетки, то в эксперименте наблюдается картина наложения интенсивности спада центрального пучка и интенсивности этого пика [1]. Зная функцию распределения интенсивности у основного максимума и проведя вычитание из функции распределения интенсивности дифракционного сигнала сверхрешетки получим картину интенсивности сверхрешеточных пиков. Следует отметить необходимость учета влияния преломления. Тогда формула Вульфа- Брэггов принимает вид:

$$\sin^2 \theta = \left(\frac{n\lambda}{2\Lambda} \right)^2 + 2\bar{\delta}, \quad (7)$$

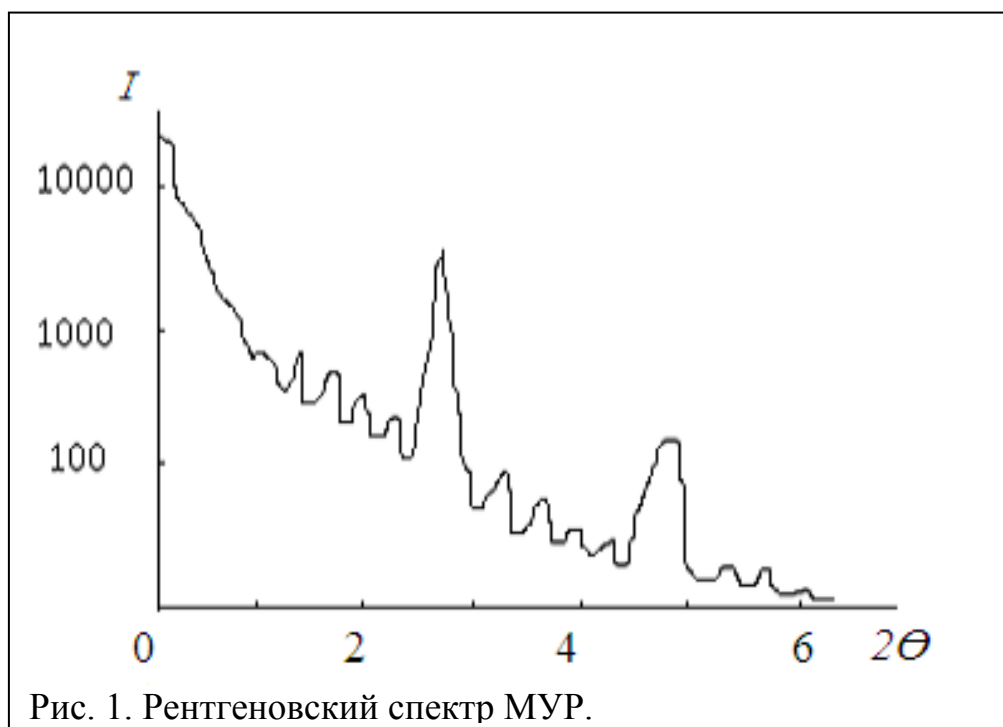
где θ - угол Вульфа-Брэггов,

λ - длина волны рентгеновского излучения,

n – порядок отражения,

$1 - \bar{\delta}$ - средний показатель преломления,

Λ - период сверхрешетки.



Обработка результатов эксперимента

Используя данную формулу можно рассчитать период сверхрешетки Λ . Следует отметить, что чем ближе сверхрешеточный дифракционный рефлекс к центральному пучку, т.е. чем меньше угол θ (больше период сверхрешетки), тем более четкая дифракционная картина и вероятность зарегистрировать сверхрешеточные пики более высоких порядков увеличивается, но обсчет этой картины усложняется. С другой стороны, если сверхрешетка с малым периодом (менее 1,8 нм), то дифракционный пик находится в углах θ больше 6° и обработать этот пик гораздо легче, но его сложнее зарегистрировать из-за большой удаленности от центрального пучка. Качество дифракционной картины в малых углах также сильно зависит от числа пар слоев в сверхрешетке (чем больше пар слоев, тем более узкие пики). Следовательно, анализируя дифракционный спектр в малых углах, можно определить период сверхрешетки. Во многих сверхрешетках Λ используется для описания структурного беспорядка. Тип и состав структурного беспорядка (флуктуации толщины слоев, внутренние нарушения и т.д.) может иметь величину эффекта относительной интенсивности дифракционного пика. Структурная когерентная длина ζ , то есть расстояние, под которым атомные позиции имеют квантовую корреляцию, может быть найдена из полуширины на половине высоты дифракционного максимума Δ_{HWM} :

$$\zeta = \frac{\lambda}{4 \sin \frac{\Delta_{HWM}}{4}}. \quad (8)$$

На дифрактограммах присутствуют четко выраженные осцилляции, расположенные между сверхрешеточными пиками разных порядков (кессинговские осцилляции). Они свидетельствуют о интерференции рентгеновских лучей на границах раздела сверхрешеточных периодов, число осцилляций $n = N - 1$, где N – число пар слоев исследуемого образца.

Структурные особенности межслойных границ проявляются, в основном, в различиях интенсивности второго брэгговского пика, а также в форме и глубине кессинговских осцилляций между брэгговскими пиками.

Список литературы.

1. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей. М., 1978, с.123-160.

Контрольные вопросы.

1. Применение сверхрешеток.
2. Почему необходимо учитывать преломление рентгеновских лучей при малоугловом рассеянии?
3. Как рассчитать период сверхрешетки?

3. Метод гармонического анализа

3.1. Краткая теория.

Количественная зависимость ширины интерференционной линии от размера кристаллитов или блоков для материалов с кубической структурой была получена Шеррером и Селяковым:

$$\beta(2\theta) = \frac{k\lambda}{D \cos \theta}, \quad (9)$$

где D - размер кристаллита, λ - длина волны рентгеновского излучения, θ - угол Вульфа-Брэггов, $\beta(2\theta)$ - ширина интерференционной линии, k - коэффициент, зависящий от формы кристаллита.

Формула (9) может быть использована для расчета величины областей когерентного рассеяния (ОКР), т.е. участков кристаллита с правильным периодическим расположением атомов или с небольшим отклонением от этого строения, которое не нарушает когерентного рассеяния рентгеновских лучей. ОКР могут быть меньше, чем размеры кристаллитов. В этом случае D в формуле (9) - величина ОКР.

Уширение интерференционных линий происходит и при наличии в образце напряжений II рода (микронапряжений), которые локализованы в

объемах, примерно равных размеру зерен в поликристаллах. Эти напряжения характеризуются величиной относительной деформации $\Delta d/d$, Δd - максимальное отклонение значения межплоскостного расстояния для данной интерференционной линии от среднего значения d . Для кубических кристаллов за меру искажений II рода можно взять величину $\Delta a/a$, где a - средняя величина параметра элементарной ячейки, Δa - максимальное отклонение параметра от среднего значения.

Из теории рассеяния рентгеновских лучей [12] для кристаллов кубической сингонии получено соотношение, устанавливающее связь между шириной интерференционной линии и величиной микронапряжений:

$$\beta(2\theta) = 4 \left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle \operatorname{tg} \theta, \quad (10)$$

где $\left\langle \frac{\Delta d}{d} \right\rangle = \langle \varepsilon \rangle$ - средняя относительная деформация.

Наличие микронапряжений и мелкодисперсности существенно влияет на прочность материала. Установлено, что для состояния высокой прочности сплавов характерно наличие больших микронапряжений и высокой дисперсности кристаллитов.

Таким образом, наличие любого из указанных факторов (мелкодисперсности, микроискажений) вызывает уширение интерференционной линии.

На практике линии уширяются, как правило, за счет одновременного влияния двух факторов: измельчения блоков и наличия напряжений II рода. Необходимо уметь их разделять.

Кроме того, ширина линий зависит не только от указанных выше физических факторов (физическое уширение), но и от геометрических (инструментальное уширение). Инструментальное уширение обусловлено рядом причин: расходимостью первичного пучка, проникновением рентгеновских лучей вглубь образца, дублетностью K_α - излучения и т.д. Поэтому экспериментально определенная ширина линии B будет

складываться из физического (истинного) уширения - β и инструментального (геометрического) - b . Для того чтобы изучать физическое уширение, необходимо исключить инструментальное. Для этого получают экспериментальные профили линий исследуемого образца и эталона, для которого физическое уширение отсутствует. Эталон должен удовлетворять следующим требованиям:

- 1) линейные размеры блоков должны быть не менее чем 10-4 см;
- 2) микронапряжения должны отсутствовать;
- 3) положение линий эталона должно совпадать с положением линий исследуемого образца.

Этим требованиям будет удовлетворять эталон, полученный путем отжига исследуемого образца, поскольку отжиг приводит к увеличению блоков мозаики и к снятию микронапряжений.

3.2. Метод гармонического анализа.

Пусть $g(x)$ - функция, описывающая форму интерференционной линии эталона, x - расстояние от максимума линии до точки, в которой измерялась интенсивность. Функция $g(x)$ отнормирована так, что $g(0) = 1$. Обозначим $I_{\max g}$ - значение интенсивности в максимуме интерференционной линии, тогда интегральная ширина линии может быть определена как

$$b = \frac{\int I_{\max g} g(x) dx}{I_{\max g}} = \int g(x) dx. \quad (11)$$

Аналогично для β и B запишем

$$\beta = \frac{\int I_{\max f} f(x) dx}{I_{\max f}} = \int f(x) dx, \quad (12)$$

$$B = \frac{\int I_{\max h} h(x) dx}{I_{\max h}} = \int h(x) dx, \quad (13)$$

где $f(x)$ - функция, описывающая форму интерференционной линии при наличии только физического уширения, $h(x)$ - функция, описывающая форму линии исследуемого образца.

Связь между функциями $f(x)$, $g(x)$ и $h(x)$ задается соотношением:

$$h(x) = \int g(\xi)f(x - \xi)d\xi, \quad (14)$$

где ξ - текущая координата.

Если известны $g(x)$ и $f(x)$, то можно определить β/B и b/B и установить связь между ними. Но экспериментально определяются лишь $g(x)$ и $h(x)$ и нельзя найти форму кривой физического (или дифракционного) размытия $f(x)$. Для решения этой задачи используется один из следующих методов: метод аппроксимации, гармонического анализа и метод моментов. Все эти методы основаны на анализе формы интерференционных линий.

Метод гармонического анализа основан на анализе формы профиля экспериментально полученных линий. Фурье-преобразование распределения интенсивности возле узлов обратной решетки дает представление о нарушениях кристаллической структуры, вызвавших размытие этих узлов. Преимущество метода гармонического анализа перед методом аппроксимации состоит в том, что он не требует произвольного выбора аппроксимирующих функций.

Как уже отмечалось, функция $h(x)$ является сверткой функций $g(x)$ и $f(x)$ (см. (5.6)). Интеграл в соотношении (5.6) можно заменить суммой:

$$f(x) = \sum_{\partial\xi} g(x)f(x - \xi)\partial\xi, \quad (15)$$

Разложим все три функции в ряд Фурье на некотором интервале $(-\alpha/2, +\alpha/2)$:

$$f(x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} F(t)\exp(-2\pi itx / \alpha), \quad (16)$$

$$g(x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} G(t)\exp(-2\pi itx / \alpha), \quad (17)$$

$$h(x) = \sum_{-\infty}^{+\infty} H(t)\exp(-2\pi itx / \alpha), \quad (18)$$

где t - целое число.

Интервал суммирования выбирается от точки, соответствующей максимальной интенсивности, до точки, где кривые $h(x)$ и $g(x)$ сливаются с

линией фона. Фурье коэффициенты $F(t)$, $G(t)$, $H(t)$ - в общем случае комплексные числа, которые можно вычислить, используя выражения типа

$$F(t) = \frac{1}{\alpha} \int_{-\alpha/2}^{+\alpha/2} f(x) \exp(2\pi i t x / \alpha) dx.$$

Подставив выражения (5.8-5.10) в (5.7) и проведя соответствующие преобразования, получают связь между $F(t)$, $G(t)$, $H(t)$:

$$\alpha F_n^{\partial} = \frac{G_n^{\partial} H_n^{\partial} + G_n^M H_n^M}{G_n^{\partial 2} + G_n^{M2}}; \quad \alpha F_n^M = \frac{G_n^{\partial} H_n^M + G_n^M H_n^{\partial}}{G_n^{\partial 2} + G_n^{M2}}. \quad (19)$$

(Буквами д и м обозначены действительные и мнимые части, n - номер коэффициента Фурье).

Таким образом, разложив экспериментально полученные кривые $g(x)$ и $h(x)$ в ряд, находят коэффициенты Фурье $F(t)$ функции $f(x)$, синтезируют функцию и определяют для нее наиболее подходящую аналитическую форму.

Как показано в [14], распределение интенсивности в интерференционной линии может быть представлено в виде ряда:

$$P(2\theta) = K(\theta) N \sum (F_n^{\partial} \cos 2\pi n h_3 + F_n^M \sin 2\pi n h_3), \quad (20)$$

где $F_n^{\partial} = (N_n / N_3) \langle \cos 2\pi l Z_n \rangle$, $F_n^M = (N_n / N_3) \langle \sin 2\pi l Z_n \rangle$.

Соотношение (20) справедливо для кристаллов с кубической, тетрагональной и ромбической структурой. При его выводе использованы следующие предположения и обозначения:

- кристалл представлен в виде колонн, состоящих из ячеек вдоль оси \vec{a}_3 ($\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ - элементарные трансляции);
- каждый рефлекс описывается индексами (00l); N_3 - среднее число ячеек в колонне;
- N_n - среднее число пар ячеек в колонне, разделенных n - числом штук ячейками, n может меняться от $-\infty$ до $+\infty$;
- Z_n - смещение вершины элементарной ячейки, вызванное микронапряжениями;

$K(\theta)$ - множитель, учитывающий число колонн в кристалле, рассеивающих аддитивно.

F_n^M обращается в ноль, если положительные и отрицательные значения Z_n равновероятны, т.е. если максимум интерференционной линии не смещается из положения, соответствующего неискаженной решетке. При пластической деформации металлов обычно не наблюдается существенного смещения максимумов, поэтому приближенно можно считать $F_n^M = 0$.

Так как физическое уширение вызвано и мелкодисперсностью и микроискажениями, то можно записать

$$F_n^0 = (N_n / N_3) \langle \cos 2\pi l Z_n \rangle = A_n^{об} = A_n^{бл} A_n^{ми}, \quad (21)$$

где $A_n^{об}$ - коэффициент, включающий суммарный эффект малости областей когерентного рассеяния (блоков) и наличие микроискажений, $A_n^{бл}$ - коэффициент, зависящий от размера блоков, $A_n^{ми}$ - коэффициент, зависящий от величины микроискажений. При этом $A_n^{бл} = N_n / N_3$, $A_n^{ми} = \langle \cos 2\pi l Z_n \rangle$.

При $n = 0$ величина $N_n = N_3$ и $Z_n = 0$, т.е. при $n = 0$ коэффициент $A_0^{об} = A_0^{бл} = A_0^{ми} = 1$. Следовательно, экспериментально определяемые величины $A_n^{об}$ должны быть нормированы на 1.

Величину N_3 можно найти из начального наклона зависимости $A_n^{бл}$ от n [14]. Преобразуем коэффициент $A_n^{ми} = \langle \cos 2\pi l Z_n \rangle$, учитывая, что при малых n и l произведение $2\pi l Z_n$ также мало (Z_n тоже мало). Поэтому $\cos 2\pi l Z_n$ можно разложить в ряд, ограничившись двумя членами:

$$A_n^{ми} = \langle \cos 2\pi l Z_n \rangle \approx 1 - 2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle \approx \exp(-2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle). \quad (22)$$

С учетом вышеизложенного прологарифмируем выражение (22) для $A_n^{об}$

$$\ln A_n^{об} = \ln A_n^{бл} - 2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle. \quad (23)$$

Если имеются две интерференционные линии, являющиеся отражениями разных порядков от одной и той же плоскости, то по ним можно провести раздельное определение величины дисперсности и микронапряжений. Для этого строят график зависимости $\ln A_n^{об}$ от l^2 (или $1/d^2$) при небольших n (1, 2, 3, 4, 5, 6). На этом графике (рис. 2) отрезки,

отсекаемые прямыми на оси ординат, соответствуют величинам $A_1^{\text{бл}}$, $A_2^{\text{бл}}$..., тангенс угла наклона прямых равен $2\pi^2\langle Z_n^2 \rangle$.

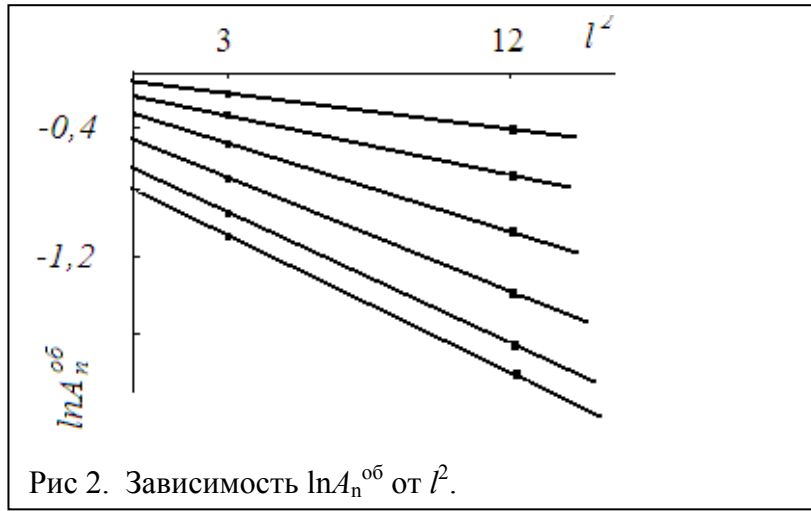


Рис 2. Зависимость $\ln A_n^{\text{об}}$ от l^2 .

Номер коэффициента Фурье n связан с расстоянием в кристаллической решетке L_n выражением

$$L_n = na_3 = n 2\text{tg} \theta d_{hkl} / \alpha, \quad (24)$$

где α - экспериментальный интервал разложения (в масштабе 2θ , выраженный в радианах); d_{hkl} - межплоскостное расстояние; (hkl) - индексы отражения, n - номер коэффициента Фурье.

Изменение длины отрезка L_n , обусловленное микроискажениями, равно $\Delta L_n = a_3 Z_n$. Величина относительной деформации ε на отрезке L_n определяется из соотношения:

$$\varepsilon = \sqrt{\langle \Delta L_n^2 \rangle} / L_n, \quad (25)$$

где $\sqrt{\langle \Delta L_n^2 \rangle} = a_3 \sqrt{\langle Z_n^2 \rangle} = d_{hkl} \sqrt{\ln A_n^{\text{бл}} - \ln A_n^{\text{об}}} / (\pi \sqrt{2})$, $d_{hkl} = a_3 / l$.

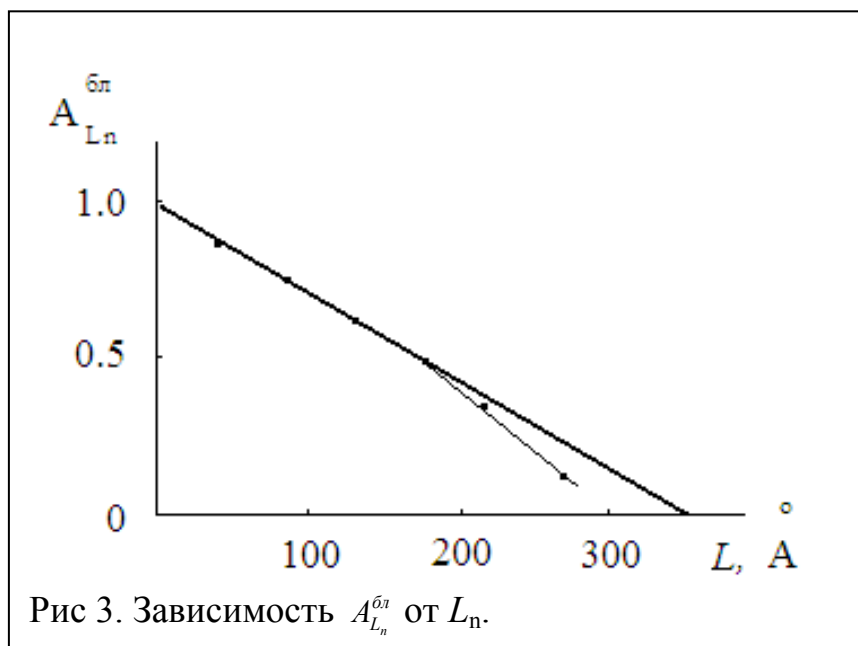
Выражение $A_n^{\text{бл}} = N_n / N_3$ можно преобразовать (см. [14,16]) к виду:

$$\left. \frac{dA_{L_n}^{\text{бл}}}{dL_n} \right|_{L_n=0} = -\frac{1}{N_3 d_{hkl}} = -\frac{1}{\langle D \rangle}, \quad (26)$$

где $\langle D \rangle$ - средний размер блока когерентного рассеяния в направлении \bar{a}_3 .

Используя найденные из графика на рис. 2 значения $A_{L_n}^{\text{бл}}$, строят график

зависимости $A_{L_n}^{\text{бл}} = f(L_n)$ и на нем проводят касательную через точки $A_{L_1}^{\text{бл}}$, $A_{L_2}^{\text{бл}}$, $A_{L_3}^{\text{бл}}$. Отсекаемый на оси абсцисс отрезок определяет $\langle D \rangle$ (рис. 3).



3.3 Методика эксперимента.

Съемка профилей линий производится в дискретном режиме (съемка “по точкам”). Для того чтобы профили линий были воспроизведены наиболее точно, необходимо производить измерения, используя узкую щель перед счетчиком с маленьким шагом сканирования. Ширина щели перед счетчиком не должна превышать $1/5$ ширины линии эталона на половине ее высоты. Угловая ширина щели перед счетчиком может быть вычислена по ее линейной ширине и расстоянию от щели до оси гониометра.

В эксперименте необходимо снять в дискретном режиме дифракционные линии (111) и (222) нанокристаллического образца и эталона при одинаковом режиме работы рентгеновского дифрактометра. Найти величину относительной среднеквадратичной деформации и размеры областей когерентного рассеяния медноникелевого сплава методом гармонического анализа. Для каждого дифракционного максимума произвести удаление фона. Выбрать интервал разложения для самой

размытой линии (линия (222) для деформированного образца). Для линии (111) интервал рассчитать по формуле:

$$\alpha(2\vartheta)_{111} = \alpha(2\vartheta)_{222} \cos\vartheta_{222} / \cos\vartheta_{111}. \quad (27)$$

Интервалы разложения эталонной и исследуемой линий должны быть одинаковыми. Разбить полученные интервалы на 40 частей таким образом, чтобы 21-ая точка соответствовала максимуму интенсивности дифракционной линии. Измерить интенсивности для каждой точки интервала разложения всех

дифракционных максимумов.

Определить коэффициенты Фурье $A_n^{\text{об}}$ функции физического уширения $f(x)$ для линий (111) и (222) образца, используя программу для расчета коэффициентов Фурье.

Построить график зависимости $\ln A_n^{\text{об}}$ от $(h^2+k^2+l^2)$, $(h_1k_1l_1) = (111)$, $(h_2k_2l_2) = (222)$. По отрезку, отсекаемому на оси ординат, определить $\ln A_{L_n}^{\text{об}}$. Определить масштаб L_n (расстояние в кристаллической решетке) по формуле (24). Определить величину относительной среднеквадратичной деформации ε_n на отрезке L_n из соотношения:

$$\varepsilon = \sqrt{\langle \Delta L_n^2 \rangle} / L_n,$$

$$\text{где } \sqrt{\langle \Delta L_n^2 \rangle} = a_3 \sqrt{\langle Z_n^2 \rangle} = d_{hkl} \sqrt{\ln A_n^{\text{э}} - \ln A_n^{\text{об}} / (\pi \sqrt{2})}, \quad d_{hkl} = a_3 / l.$$

Построить график $A_{L_n}^{\text{об}} = f(L_n)$ и, проведя касательную через $A_{L_1}^{\text{об}}$, $A_{L_2}^{\text{об}}$ и, по возможности, через $A_{L_3}^{\text{об}}$, найти величину отсекаемого на оси абсцисс отрезка, который равен среднему значению величины области когерентного рассеяния - $D_{\text{о.к.р.}}$.

Контрольные вопросы

1. Какие типы внутренних напряжений существуют в кристаллах, как они проявляются на дифрактограмме?

2. Понятие о ширине интерференционной линии. Инструментальная ширина. Какие факторы влияют на ширину линии?
3. Какие методы для определения величины микронапряжений и размеров кристаллитов существуют?
4. Сущность метода гармонического анализа.